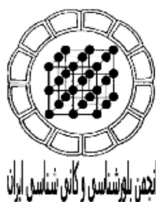
مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال بیست و نهم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۱۴۰۰، از صفحهٔ ۷۱۹ تا ۷۳۲



کانی‌شناسی و زمین‌شیمی عناصر جزئی ذخیره کائولن رود معجن، شمال‌غرب تربت‌حیدریه، شمال‌شرق ایران

علی اکبر احمدی[۱]، علی عابدینی*[۱]، ساسان باقری[۲]، علی اصغر کلاگری[۳]

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳- گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

(دریافت مقاله: ۹۹/۱۱/۴، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۱/۱۵)

چکیده: ذخیره کائولن رود معجن در ۳۵ کیلومتری شمال‌غرب شهر تربت‌حیدریه، استان خراسان رضوی، در زیرپهنه قطعه کویر بزرگ واقع است. شواهد صحرایی و نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهند که این ذخیره از نظر زایشی در ارتباط با دگرسانی سنگ‌های آندزیت-بازالتی (ائوسن پیشین) است. نمونه‌ها با روش‌های تجزیه‌ای مختلف پراش پرتوی ایکس (XRD)، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی x (EDS)، میکروسکوپی الکترونی روبشی اثر میدانی (FE-SEM)، گرماسنجی تفاضلی (DTA) و گرما وزن‌سنجی (TGA) بررسی شدند. بر اساس نتایج، کائولینیت، ایلیت، هالویزیت، کوارتز، آلونیت و مسکوویت فازهای کانیایی اصلی و هماتیت، پیریت، روتیل، گالن، باریت، کلسیت، بیوتیت، آپاتیت، تیتانومگنتیت و تیتان‌اوژیت فازهای کانیایی فرعی در این ذخیره هستند. محاسبات تعادل جرم عناصر با فرض Al به عنوان عنصر شاخص کم‌تحرک آشکار می‌کنند که گسترش فرآیند کائولینیتی‌شدن سنگ‌های آندزیت‌بازالتی در رود معجن با غنی‌شدگی Pb، تهی‌شدگی عناصری مانند Cs، Rb، Cu، Zn و Sr و شستشو و تثبیت عناصری چون Hf، Ba، Zr، V، Th، Ta، Nb، Ga، Cr، Co و Ni همراه بوده است. در بین لانتانیدها، فقط Ce کاهش جرم را تجربه کرده است و بقیه عناصر هر دو رفتار افزایشی و کاهشی را طی فرآیندهای کائولینیتی‌شدن به نمایش می‌گذارند. الگوی توزیع عناصر خاکی نادر بهنجارشده به کندریت نشان از جدایش و غنی‌شدگی عناصر خاکی نادر سبک (LREE) نسبت به عناصر خاکی نادر سنگین (HREE) دارد. نتایج به دست آمده آشکار می‌کنند که رفتار عناصر جزئی طی تشکیل ذخیره کائولن رودمعجن وابسته به عواملی چون تغییر دما، شیمی سیال کانی‌ساز، اختلاف در شدت دگرسانی، جذب سطحی، روبش، کنترل کانیایی و فراوانی یون‌های کمپلکس‌ساز بوده است. ضرایب همبستگی بین عناصر نشان از نقش کانی‌های رسی، فسفات‌های ثانویه، روتیل، اکسیدهای منگنز، مسکوویت و ایلیت در توزیع و تثبیت لانتانیدها دارد. رخداد بی‌هنجاری منفی Eu و Ce در نمونه‌های کائولن به ترتیب بیانگر دگرسانی کانی‌های پلاژیوکلاز موجود در سنگ اولیه آندزیت-بازالتی توسط سیال‌های دما بالا و کاهش فوگاسیته اکسیژن طی گسترش ذخیره کائولن رود معجن است.

واژه‌های کلیدی: *ذخیره کائولن؛ کانی‌شناسی؛ زمین‌شیمی عناصر جزئی؛ تعادل جرم؛ رود معجن؛ تربت‌حیدریه.*

مقدمه

شمال‌شرق ایران دارای پتانسیل‌های قابل توجهی از نظر ذخایر کائولن است. عمده این ذخایر با ماهیت غالب گرمابی در بخش غربی استان خراسان‌رضوی واقع هستند. از جمله این ذخایر می‌توان به کائولن‌های شمال گسل درونه در پهنه فلززایی خواف - کاشمر- بردسکن اشاره کرد [۱]. ذخیره کائولن رود معجن در ۳۵ کیلومتری شمال‌غرب تربت‌حیدریه، از جمله این ذخایر بوده که در همبری بی‌فاصله شمال گسل درونه واقع است و بخشی از زیرپهنه قطعه کویر بزرگ به شمار می‌رود. تاکنون، پژوهشی پیرامون زمین‌شناسی و زمین‌شیمی این

*نویسنده مسئول، تلفن: : ۳۲۹۷۲۱۳۴ (۰۴۴)، نمابر: ۳۲۷۷۶۷۰۷ (۰۴۴)، پست الکترونیکی:abedini2020@yahoo.com

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.1.4]

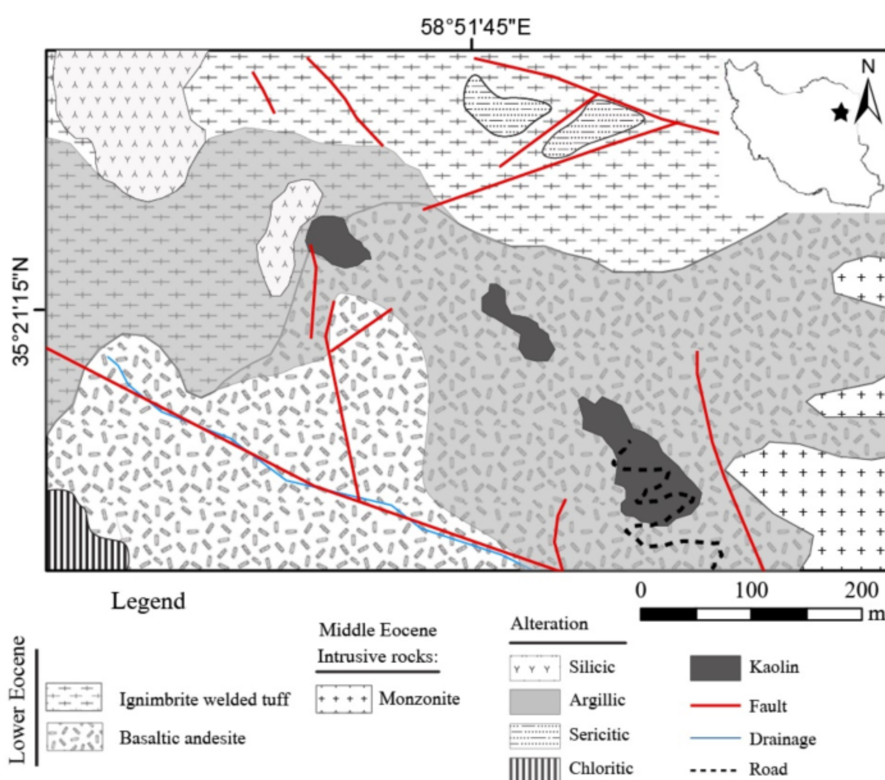
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.719]

ذخیره معدنی انجام نشده است. در این پژوهش، با ترکیب نتایج بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی، اطلاعات جامعی از نقش کنترلی کانی‌ها و عوامل زمین‌شیمیایی اثرگذار بر توزیع عناصر جزئی (شامل لانتانیدها)، نقش فرآیندهای درون‌زاد و برون‌زاد در گسترش این سامانه گرمابی و دلایل رخداد بی‌هنجاری‌های Eu و Ce طی گسترش این ذخیره ارائه شده است.

زمین‌شناسی

ذخیره کائولن رود معجن در نقشه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ فیض‌آباد [۲] و در همبری بی‌فاصله شمال گسل درونه در مرز زیرپهنه سبزوار و قطعه لوت قرار دارد. در مرزبین دو گسل تکنار در شمال و گسل درونه در جنوب، مجموعه‌ای از سنگ-های آذرین وابسته به ترشیری وجود دارند که با نام پهنه فلززایی ترشیری (خواف- کاشمر- بردسکن) معرفی شده‌اند. این پهنه، در محل ذخیره کائولن رود معجن و نواحی کنار آن شامل مجموعه گسترده‌ای از سنگ‌های آذرآواری و آتشفشانی ائوسن با ضخامت تقریبی ۱۵۰۰ متر است. فعالیت‌های آتشفشانی در این منطقه با تشکیل توف‌های خاکستری تیره و گاه ایگنمبریتی شروع شده و با گدازه‌های سیاه رنگ با ترکیب آندزیت تداوم یافته است [۳]. بر این واحدها، توف‌های برشی سفید رنگ، برش‌های آتشفشانی، توف‌های ماسه‌ای، ایگنمبریت و توف لاپیلی قرار دارند. آخرین فرآورده فعالیت‌های آتشفشانی ائوسن پیروکسن آندزیت- بازالت قلیایی و تراکی آندزیت‌های با ساختارهای ستونی هستند. جوان‌ترین واحد زمین‌شناسی منطقه را رسوب‌های آبرفتی عهد حاضر شامل پادگانه‌های قدیمی، دشت‌های آبرفتی و نهشته‌ها و رسوب‌های سیلابی تشکیل می‌دهند.

توده‌های آذرین نفوذی منطقه ترکیب گرانیتوئیدی و سنی در حدود ۴۰ تا ۴۱ میلیون سال دارند [۴]. عملکرد گسل راست لغز چپ‌گرد درونه و گسل راست لغز راست‌گرد تکنار سبب ایجاد یک پهنه برشی ساده در این منطقه شده است. پس از تشکیل این پهنه، محلول‌های گرمابی با حرکت در راستای این گسل‌ها و واکنش با سنگ‌های مسیر به ویژه سنگ‌های آندزیت بازالتی ائوسن پیشین سبب ایجاد دگرسانی-های گسترده و تشکیل ذخیره‌ای از کائولن در این منطقه شده-اند (شکل ۱).

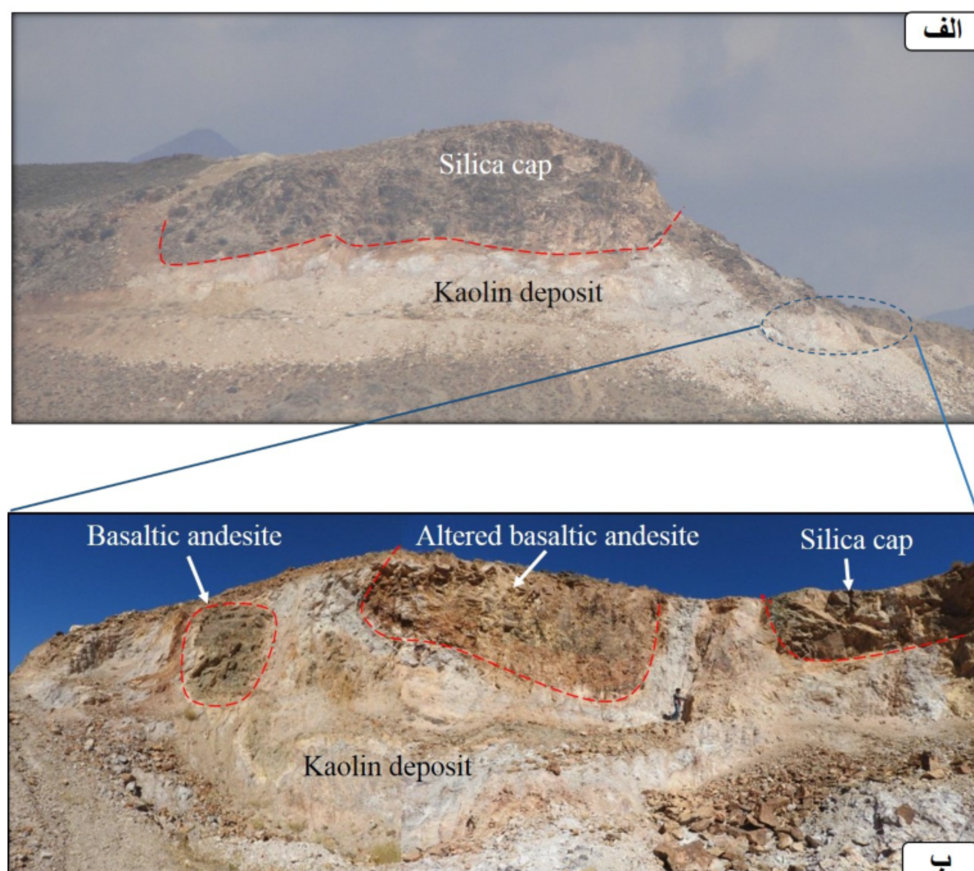


شکل ۱ نقشه زمین‌شناسی ذخیره کائولن رود معجن.

حضور سنگ پوشش سیلیسی بدون حفره، بلورین تا ریز بلور و سفید رنگ بر ذخیره کائولن از مهمترین ویژگی‌های زمین-شناسی این منطقه محسوب می‌شود. این سنگ پوشش ناشی از انحلال و شستشوی عناصر سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم از سنگ‌های آتشفشانی توسط محلول‌های درونزاد و برجای ماندن سیلیس است. پوش‌سنگ یاد شده از نظر مکان‌نگاری در ارتفاع‌ها و بالاترین بخش ذخیره رود معجن قرار داشته و ضخامت قابل توجهی دارد. رخ ندادن فرآیند پدیده جوشش و تشکیل در اعماق سبب ایجاد بافت متراکم در سنگ پوشش سیلیسی شده است (شکل ۲).

روش بررسی

این کار پژوهشی در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی صورت گرفته‌است. در بخش صحرایی، نخست پیمایش‌هایی به منظور شناسایی واحدهای سنگی منطقه، چگونگی گسترش ذخیره معدنی و ارتباط آن با سنگ‌های درونگیر انجام شد. سپس، تعداد ۴۰ نمونه از کائولن و سنگ‌های آتشفشانی درونگیر غیر دگرسان (آندزیت بازالتی) بر اساس تغییر در ویژگی‌های فیزیکی چون رنگ از محل سینه‌کارهای استخراجی برداشت شد. ویژگی‌های میکروسکوپی سنگ‌های آتشفشانی در ارتباط با ذخیره کائولن با تهیه ۱۰ مقطع نازک- صیقلی و بررسی آنها با میکروسکوپ نوری قطبشی تعیین شدند. برای شناسایی فازهای کانیایی نامشخص در ذخیره کائولن، تعداد ۷ نمونه انتخاب و با پراش سنج پرتوی x (XRD) مدل Xpert با ولتاژ ۴۰ کیلو ولت، شدت جریان ۳۰ میلی آمپر، زوایای 2Θ بین ۴ تا ۷۰ درجه در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (کرج) بررسی شدند. براساس یافته‌های ۷ نمونه تجزیه شده، چهار نمونه غیر مشابه انتخاب و پس از جداسازی کانی‌های رسی و انجام تیمارهای مختلف (گرمایی و اتیلن‌گلیکول)، طیف‌های XRD آنها در گستره 2Θ ۴ تا ۳۵ درجه با گام‌های ۰/۰۲ درجه با آند کبالت در مرکز یاد شده ثبت شد.



شکل ۲ الف) نمای کلی از ذخیره کائولن رود معجن و پوش سنگ سیلیسی بالای ذخیره و ب) نمای نزدیک از ذخیره کائولن رود معجن به همراه سنگ اولیه آندزیت بازالتی. (دید به سمت شمال‌شرق).

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.1.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.719]

بررسی‌های کانی‌شناسی تکمیلی با میکروسکوپ الکترونی به دو شیوه روبشی (SEM) برای چهار نمونه و روبشی اثر میدانی (FE-SEM) برای دو نمونه انجام شد. بررسی‌های SEM با میکروسکوپ LEO1400 مجهز به طیف‌سنج پراکندگی انرژی پرتوی x (EDS) ساخت کشور انگلستان در مرکز تحقیقات فرآوری موادمعدنی ایران (کرج) انجام شد. تصاویر FE-SEM نیز در آزمایشگاه مشخصه‌یابی پیشرفته مواد موسسه نفت دانشگاه تهران با میکروسکوپ FEI NOVA 450 ساخت کشور آمریکا ثبت گردید. در این پژوهش، دو روش گرما وزن‌سنجی (TGA) و گرماسنجی تفاضلی (DTA) نیز برای بررسی کانی‌شناسی به کار رفتند. این بررسی‌ها برای ۲ نمونه که بخش رسی آنها با ذرات رس کوچکتر از ۲ میکرون به روش مرکز گریزی و ته نشینی جداسازی شده‌اند تا دمای۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش ۱۰ درجه در دقیقه با دستگاه STA 409 PC LUXX ساخت شرکت NETZSCH در آزمایشگاه کانی‌شناسی مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (کرج) انجام شد.

پس از بررسی‌های کانی‌شناسی، ۱۰ نمونه از کائولن و ۲ نمونه از سنگ‌های درونگیر انتخاب و برای تعیین مقادیر عناصر اصلی و جزئی به دو روش طیف‌سنجی انتشاری اتمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-AES) و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) به آزمایشگاه ALS Chemex کانادا ارسال شدند. مقدار مواد فرار LOI نمونه‌ها در این آزمایشگاه بر اساس کاهش وزن یک گرم نمونه پس از گرمادهی در ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه تعیین شدند. داده‌های تجزیه‌های شیمیایی با استفاده از ضرایب همبستگی پیرسون، محاسبه تعادل جرم و نسبت‌های عنصری ارزیابی شدند (جدول ۱).

نتایج و بحث

سنگ‌نگاری

نمونه‌برداری از واحدهای مختلف در منطقه معدنی انجام شد و پس از بررسی میکروسکوپی، واحدهای سنگی توف جوش خورده آندزیتی، آندزیت بازالتی و مونزونیت تفکیک شدند. واحد توف جوش خورده آندزیتی بیشترین گسترش را در بخش شمالی منطقه معدنی دارد که در نمونه دستی با رنگ خاکستری روشن و ظاهر متراکم و سخت همراه با رگچه‌های سیلیسی از سنگ‌های پیرامون قابل تشخیص است. درشت بلورهای خودشکل و نیمه‌شکل‌دار پلاژیوکلاز به همراه قطعه‌های بلوری شکسته شده پلاژیوکلاز و کوارتز در زمینه‌ای با قطعه‌های بسیار ریز شیشه به رنگ قهوه‌ای موجب بافت شیشه آواری تا شیشه‌ای پورفیری شده است و در مواردی حالت جریانی نیز دارد (شکل‌های ۳ الف و ب). درشت بلورهای پلاژیوکلاز به عنوان عمده‌ترین تشکیل دهنده این واحد آذرآواری دستخوش دگرسانی‌های سریسیتی و کلریتی شده است و به صورت لکه‌ها یا دانه‌های بسیار ریز در سطح این کانی دیده می‌شوند. افزون بر این، کوارتز هم به صورت رگچه‌ای و هم به صورت انباشتی در متن سنگ مشاهده می‌شود که ناشی از دگرسانی سیلیسی این واحد است. حدود ۱ درصد این سنگ را کانی‌های تیره مانند پیریت تشکیل می‌دهد. افزون بر این، کلریت به صورت پراکنده در مقطع سنگ دیده می‌شود.

از دیگر واحدهای رخنمون یافته در منطقه معدنی ذخیره رود - معجن واحد آندزیت‌بازالتی است که بیشترین گسترش را در جنوب و غرب منطقه دارد. درشت بلورهای شکل‌دار تا نیمه شکل‌دار پلاژیوکلاز در خمیره‌ای از میکرولیت‌های پلاژیوکلاز سبب ایجاد بافت پورفیری در این واحد سنگی شده است (شکل ۳پ). پلاژیوکلازها دارای ماکل چندریخت و کارلسباد هستند و افزون بر دگرسانی‌های سریسیتی، کلریتی، دگرسانی آرژیلیک را نیز آشکارا نشان می‌دهند. کوارتزهای بی‌شکل و ثانویه هم به صورت انباشتی در متن سنگ و در قالب بلورهای پلاژیوکلاز و هم به صورت پر کننده فضاهای خالی در نمونه‌ها دیده می‌شوند که ناشی از دگرسانی سیلیسی در منطقه است.

واحد مونزونیت در نمونه دستی تمام بلوری با شاخص رنگی سنگ روشن بوده و بافت غالب در آن دانه‌ای و پورفیری با دانه-بندی متوسط است. این واحد در جنوب‌شرق منطقه معدنی برونزد دارد. کانی‌های کوارتز، پلاژیوکلاز و فلدسپار قلیایی به عنوان کانی‌های اصلی و آمفیبول، بیوتیت و کانی‌های فرومنیزین کانی‌های فرعی آنها هستند. بلورهای پلاژیوکلاز خودشکل و نیمه‌شکل‌دار و دارای ماکل چندریخت هستند و اندازه آنها بین ۰/۴ تا ۴ میلی‌متر در تغییر است. این بلورها حدود ۴۰ درصد این سنگ را تشکیل می‌دهند. این کانی بر اثر دگرسانی در حال تبدیل به سریسیت، اپیدوت، کانی‌های رسی و کربناتی هستند (شکل۳ت). فلدسپارهای قلیایی به صورت بی‌شکل تا نیمه‌شکل‌دار دربردارنده ماکل کارلسباد هستند و در اندازه ۰/۴ تا ۲ میلی‌متر، حدود ۳۵ تا ۴۰ درصد حجمی سنگ

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.1.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.719]

را تشکیل می‌دهند. این کانی‌ها به علت تجزیه به کانی‌های رسی در مقاطع به صورت کدر دیده می‌شوند. بلورهای کوارتز اغلب بی‌شکل بوده و در اندازه‌های ۰٫۲۵ تا ۱ میلی‌متر در تغییر هستند. آنها فضاهای بین سایر کانی‌ها را اشغال کرده و حدود ۵ تا ۲۰ درصد حجم سنگ را تشکیل می‌دهند. اپیدوت و سریسیت فرآورده تجزیه پلاژیوکلازها هستند و کلریت نیز پیامد تجزیه کانی‌های فرومنیزین موجود در این واحد سنگی است.

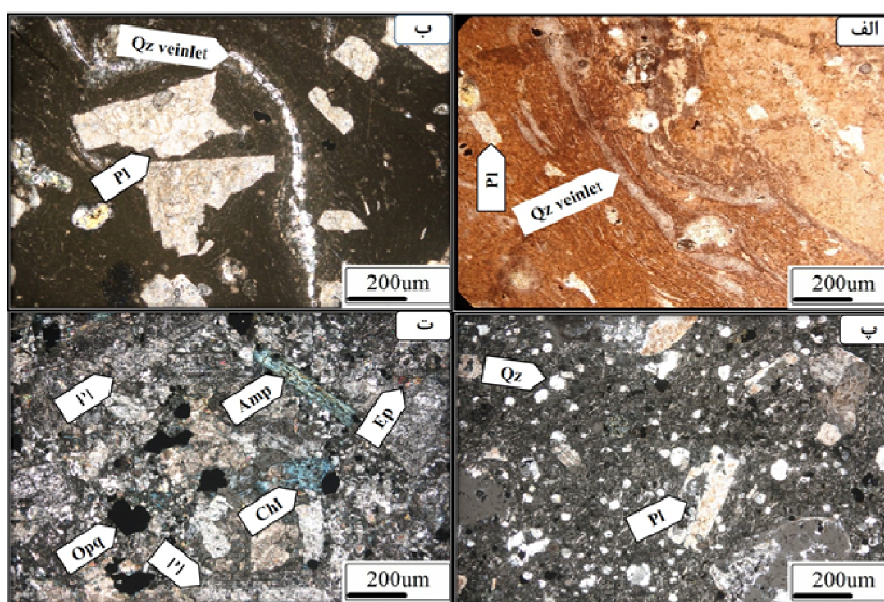
جدول ۱ نتایج تجزیه‌های شیمیایی ICP-AES عناصر اصلی (به صورت اکسید) و ICP-MS و عناصر جزئی (بر حسب گرم برتن) در نمونه‌های کائولن و سنگ‌های آندزیت‌بازالتی ذخیره کائولن رود معجن (DL: حد آشکارسازی).

	D.L	RDM01	RDM03	RDM04	RDM05	RDM06	RDM07	RDM08	RDM09	RDM10	RDM12	RDM13	RDM14
		آندزیت بازالتی		کائولن									
SiO_2 (wt%)	۰٫۰۱	۵۴٫۰۱	۵۶٫۷۹	۵۹٫۹۶	۵۳٫۶۲	۶۰٫۰۸	۶۳٫۵۵	۵۸٫۳۲	۶۰٫۴۱	۵۷٫۰۲	۵۶٫۶۷	۵۷٫۲۷	۶۵٫۰۵
Al_2O_3	۰٫۰۱	۱۶٫۲۲	۱۶٫۷۳	۱۷	۱۷٫۴۶	۱۷٫۲۸	۱۶٫۹۵	۱۶٫۹۷	۱۷٫۴۱	۱۷٫۲۸	۱۷٫۴۱	۱۷٫۶۴	۱۶٫۷۶
Fe_2O_3	۰٫۰۴	۸٫۷۲	۷٫۲۴	۵٫۱۹	۹٫۰۸	۶٫۳۶	۴٫۱۲	۷٫۰۶	۳٫۴۴	۹٫۰۷	۷٫۴۵	۷٫۲۷	۳٫۲۴
MgO	۰٫۰۱	۶٫۷۴	۴٫۷۶	۰٫۲۲	۰٫۵۲	۰٫۴۶	۰٫۱۹	۰٫۵۵	۰٫۶۲	۰٫۵۷	۰٫۶۲	۰٫۶۲	۰٫۷۵
CaO	۰٫۰۱	۸٫۱۱	۷٫۷۶	۰٫۱۲	۰٫۱۵	۰٫۱۳	۰٫۱۱	۰٫۱۲	۰٫۱۶	۰٫۱۲	۰٫۱۳	۰٫۱۴	۰٫۰۸
Na_2O	۰٫۰۱	۳٫۶۴	۳٫۷۸	۰٫۲۴	۰٫۳	۰٫۲۷	۰٫۲۲	۰٫۲۳	۰٫۳۳	۰٫۲۳	۰٫۲۸	۰٫۳	۰٫۱۶
K_2O	۰٫۰۱	۱٫۲۴	۱٫۳۹	۱٫۲۴	۱٫۴۹	۱٫۳۶	۱٫۱۲	۱٫۲۱	۱٫۶۹	۱٫۲	۱٫۳	۱٫۳۹	۰٫۸۱
TiO_2	۰٫۰۱	۰٫۶۷	۰٫۶۹	۰٫۵۶	۰٫۸۰	۰٫۵۹	۰٫۵۷	۰٫۵۵	۰٫۸۰	۰٫۶۶	۰٫۷	۰٫۶۸	۰٫۵۶
P_2O_5	۰٫۰۱	۰٫۲۹	۰٫۳	۰٫۰۶	۰٫۲۳	۰٫۱۹	۰٫۱۴	۰٫۱۸	۰٫۱۸	۰٫۱۹	۰٫۱۶	۰٫۱۲	۰٫۰۹
MnO	۰٫۰۱	۰٫۰۷	۰٫۰۹	۰٫۲۳	۰٫۱۱	۰٫۱۲	۰٫۰۷	۰٫۱۶	۰٫۱۷	۰٫۰۸	۰٫۰۸	۰٫۰۷	۰٫۰۳
مواد فرار LOI	-	۰٫۲۱	۰٫۴۲	۱۵٫۰۳	۵۷	۱۳٫۱۱	۱۲٫۸۷	۱۴٫۲۳	۱۴٫۴۱	۱۳٫۴۴	۱۵٫۰۳	۱۴٫۲۱	۱۲٫۳۱
مجموع	-	۹۹٫۹۵۱	۹۹٫۹۸۹	۹۹٫۸۹۱	۹۹٫۹۲۹	۹۹٫۹۹۲	۹۹٫۹۵۵	۹۹٫۶۴۹	۹۹٫۶۸۵	۹۹٫۹۳۲	۹۹٫۸۹۲	۹۹٫۷۶۲	۹۹٫۹۰۵
Cr (ppm)	۱۰	۵۵	۵۶	۶۵	۶۶	۴۹	۶۷	۵۹	۳۹	۵۸	۳۳	۷۰	۶۱
Ba	۱	۴۹۱	۴۴۶	۵۳۲	۷۸۳	۵۸۸	۴۹۶	۵۱۲	۹۷۸	۵۸۵	۶۳۸	۷۲۶	۳۳۷
Co	۰٫۲	۳۳٫۴	۲۱٫۳	۱۲	۳۶٫۸	۱۶٫۳	۵٫۹	۲۳٫۱	۵٫۷	۴۰٫۸	۲۶٫۹	۲۴٫۱	۴٫۴
Cs	۰٫۱	۴۷٫۳	۴۸٫۴	۱۵٫۲	۲۳٫۳	۱۹	۱۲	۱۳٫۶	۳۰٫۷	۱۱٫۷	۱۸٫۶	۱۸٫۳	۴٫۲
Ga	۰٫۵	۲۰٫۷	۲۰٫۴	۱۵٫۵	۲۶٫۵	۱۸٫۴	۱۷٫۱	۱۶٫۶	۲۱٫۸	۲۰٫۳	۲۳٫۱	۲۸٫۹	۱۰٫۲
Hf	۰٫۱	۶	۵٫۸	۴٫۲	۳٫۴	۸٫۳	۴٫۳	۴٫۵	۵	۳٫۷	۸٫۱	۶٫۲	۵٫۲
Nb	۰٫۱	۱۲٫۹	۱۲٫۴	۱۰٫۴	۱۶٫۷	۱۰٫۸	۱۱	۱۰٫۴	۱۶	۱۲٫۶	۱۴٫۶	۱۲٫۱	۱۰٫۱
Rb	۰٫۱	۲۳۹	۲۳۵٫۴	۱۰۱٫۸	۱۲۲٫۷	۱۱۹٫۴	۱۰۵٫۲	۱۰۳٫۸	۱۱۷	۹۴	۱۰۲٫۷	۱۰۵٫۷	۸۳٫۵
Sr	۰٫۵	۲۷۵٫۱	۳۱۴	۱۱۳٫۸	۲۱۴٫۶	۱۷۸٫۶	۶۵٫۹	۱۴۰٫۷	۲۰۱٫۷	۱۱۱٫۷	۱۱۸	۱۳۶٫۶	۴۰
Ta	۰٫۱	۱٫۳	۱٫۴	۰٫۸	۲٫۳	۰٫۹	۰٫۸	۰٫۸	۲٫۴	۱٫۳	۱٫۹	۱٫۸	۰٫۷
Th	۰٫۲	۱۶٫۳	۱۵٫۲	۹٫۹	۱۴٫۸	۱۴٫۹	۱۱٫۸	۱۰٫۷	۱۹٫۳	۱۵٫۵	۱۶٫۴	۱۷٫۸	۵٫۷
V	۸	۱۳۵	۱۴۶	۱۳۰	۱۷۳	۱۴۱	۱۰۹	۱۱۵	۱۸۶	۱۵۷	۱۵۸	۱۷۷	۱۱۳
Zr	۰٫۱	۱۵۱	۱۵۳٫۳	۱۴۸٫۸	۱۱۸٫۵	۱۸۸٫۸	۱۴۶٫۸	۱۵۵	۱۵۷٫۵	۱۲۹٫۶	۱۹۴٫۵	۱۷۸٫۷	۱۵۹٫۵
Y	۰٫۱	۲۹٫۶	۲۷٫۱	۲۴٫۱	۲۲٫۱	۴۰٫۹	۲۶٫۲	۲۶	۲۶٫۴	۲۳٫۷	۴۵٫۹	۳۷٫۶	۲۹٫۴
Cu	۰٫۱	۹۱٫۶	۹۸٫۷	۷۹٫۷	۲۶٫۸	۳۴٫۴	۲۶٫۸	۵۴٫۵	۴۱٫۷	۱۹٫۲	۱۶	۱۲٫۵	۱۹٫۶
Pb	۰٫۱	۱۲٫۶	۱۷٫۲	۵۶	۲۸٫۵	۳۳٫۶	۲۳٫۹	۴۳٫۳	۵۰٫۸	۲۹٫۸	۳۲٫۹	۲۳٫۵	۲۰
Zn	۰٫۱	۵۱۳٫۶	۵۸۲٫۳	۲۶۰٫۴	۱۳۸٫۴	۱۶۹٫۱	۸۹٫۱	۱۹۱٫۷	۱۹۱٫۷	۱۰۰٫۵	۸۶٫۱	۸۶٫۱	۳۶٫۹
Ni	۰٫۱	۲۰٫۸	۲۳٫۲	۵٫۹	۳۱٫۵	۲۰٫۶	۱٫۳	۱۲٫۳	۵۲٫۱	۱۴٫۶	۳۷٫۵	۴۱٫۳	۱٫۵
La (ppm)	۰٫۱	۲۴٫۴	۲۷٫۶	۲۳٫۲	۳۴٫۳	۳۲٫۷	۲۵٫۷	۲۸٫۳	۲۷٫۵	۳۵٫۱	۳۴٫۱	۳۶٫۵	۱۴٫۹
Ce	۰٫۱	۵۱٫۱	۵۹٫۱	۳۴٫۷	۵۱٫۷	۴۸٫۵	۳۴٫۱	۴۱٫۵	۴۷٫۷	۳٫۴۸	۵۲٫۴	۵۲٫۲	۲۲٫۱
Pr	۰٫۰۲	۵٫۳	۶٫۳۳	۴٫۹۵	۷٫۹۶	۶٫۸۷	۴٫۷۳	۶٫۲۵	۷٫۳۷	۸٫۲۱	۸٫۱۲	۹٫۳	۳٫۴۴
Nd	۰٫۳	۲۲	۲۴٫۸	۱۵٫۸	۲۹٫۹	۲۵٫۱	۱۶٫۵	۲۳٫۹	۲۷٫۹	۳۱٫۱	۳۰٫۵	۳۳٫۵	۱۲٫۲
Sm	۰٫۰۵	۳٫۹۹	۳٫۶۸	۲٫۶۵	۵٫۳۴	۴٫۵۱	۲٫۴۱	۴٫۳۸	۵٫۳۶	۵٫۴۲	۵٫۵۸	۶٫۲۳	۲٫۵
Eu	۰٫۰۲	۱٫۰۶	۱٫۰۶	۰٫۷۲	۱٫۳۶	۱٫۱۵	۰٫۶۶	۱٫۱۹	۱٫۱۳	۱٫۳۵	۱٫۳۱	۱٫۶	۰٫۷
Gd	۰٫۰۵	۳٫۵۶	۳٫۴۵	۲٫۲	۴٫۶۸	۴٫۰۸	۱٫۹۸	۴٫۱۲	۴٫۸۱	۵	۵٫۱۹	۵٫۷۲	۲٫۲۹
Tb	۰٫۰۱	۰٫۵۶	۰٫۵۴	۰٫۳۶	۰٫۷۶	۰٫۶۶	۰٫۳۳	۰٫۷۳	۰٫۸۱	۰٫۸۱	۰٫۸۳	۰٫۹۳	۰٫۴۴
Dy	۰٫۰۵	۳٫۹۵	۴٫۰۶	۲٫۱۳	۴٫۲۸	۳٫۸۲	۱٫۸۳	۴٫۲۶	۴٫۸	۴٫۳۷	۴٫۸۹	۵٫۴۶	۲٫۶۷
Ho	۰٫۰۲	۰٫۷۶	۰٫۶۴	۰٫۴۵	۰٫۸۸	۰٫۷۳	۰٫۴	۰٫۸۶	۱٫۰۲	۰٫۹۵	۰٫۹۹	۱٫۱	۰٫۵
Er	۰٫۰۳	۱٫۹۹	۲٫۲	۱٫۴	۲٫۵۶	۲٫۳۲	۱٫۲۸	۲٫۵۷	۳٫۰۵	۲٫۷۴	۲٫۷۶	۲٫۹۷	۱٫۶۷
Tm	۰٫۰۱	۰٫۳۳	۰٫۳	۰٫۲۲	۰٫۳۹	۰٫۳۶	۰٫۲۲	۰٫۳۹	۰٫۴۸	۰٫۴۲	۰٫۴۵	۰٫۴۷	۰٫۳
Yb	۰٫۰۵	۱٫۹۲	۲	۱٫۵۵	۲٫۵۵	۲٫۳۵	۱٫۴۹	۲٫۶۴	۳٫۲۶	۲٫۷	۲٫۹۴	۲٫۹۳	۱٫۸۶
Lu	۰٫۰۱	۰٫۳۴	۰٫۳۰	۰٫۲۶	۰٫۴۲	۰٫۳۹	۰٫۲۵	۰٫۴۴	۰٫۵	۰٫۴۳	۰٫۴۶	۰٫۴۷	۰٫۳۰
ΣREE (ppm)	-	۱۲۱٫۲۶	۱۳۶٫۰۶	۹۰٫۵۹	۱۴۷٫۱۷	۱۳۰٫۸۴	۹۱٫۸۸	۱۲۱٫۵۳	۱۳۵٫۶۹	۱۴۶٫۹۰	۱۵۰٫۵۲	۱۵۹٫۳۸	۶۵٫۸۷
$LREE_{La-Eu}$ (ppm)	-	۱۰۷٫۸۵	۱۲۲٫۵۷	۸۲٫۰۲	۱۳۰٫۵۶	۱۱۶٫۱۳	۸۴٫۱۰	۱۰۵٫۵۲	۱۱۶٫۹۶	۱۲۹٫۴۸	۱۳۲٫۰۱	۱۳۹٫۳۳	۵۵٫۸۴
$HREE_{Gd-Lu}$ (ppm)	-	۴۱٫۱۳	۱۳٫۴۹	۸٫۵۷	۱۶٫۵۲	۱۴٫۷۱	۷٫۷۸	۱۶٫۰۱	۱۸٫۷۳	۱۷٫۴۲	۱۸٫۵۱	۲۰٫۰۵	۱۰٫۳۰
$(LREE/HREE)_N$	-	۲٫۹۶	۳٫۴۵	۳٫۶۴	۳٫۱۲	۳٫۱۲	۴٫۰۲	۲٫۵۸	۲٫۴۱	۲٫۹۷	۲٫۸۲	۲٫۸۴	۲٫۱۵
$(La/Yb)_N$		۸٫۷۹	۹٫۵۵	۱۰٫۳۶	۹٫۳۱	۹٫۶۳	۱۱٫۹۴	۷٫۴۲	۵٫۸۴	۹	۸٫۰۳	۸٫۶۲	۵٫۵۴
$(La/Lu)_N$	-	۷٫۴۳	۹٫۵۲	۹٫۲۳	۸٫۴۵	۸٫۶۸	۱۰٫۶۴	۶٫۶۵	۵٫۶۹	۸٫۴۵	۷٫۶۷	۸٫۰۴	۵٫۱۴
Eu/Eu^*	-	۰٫۸۹	۰٫۹۰	۰٫۹۰	۰٫۸۲	۰٫۸۱	۰٫۹۱	۰٫۸۵	۰٫۶۷	۰٫۷۸	۰٫۷۳	۰٫۸۱	۰٫۸۸
Ce/Ce^*	-	۱٫۰۲	۱٫۰۳	۰٫۷۴	۰٫۷۲	۰٫۷۰	۰٫۶۹	۰٫۷۲	۰٫۷۹	۰٫۶۶	۰٫۷۳	۰٫۶۶	۰٫۷۱

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.1.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.719]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.1.4]

[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.719]



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی از واحدهای سنگی گستره ذخیره کائولن رود معجن. الف و ب) رگچه کوارتزی به همراه بلورهای شکل‌دار پلاژیوکلاز در توف جوش خورده ثبت شده به ترتیب در نورهای عبوری قطبیده صفحه‌ای (PPL) و قطبیده متقاطع (XPL). پ) درشت بلورهای پلاژیوکلاز سریسیتی شده در زمینه میکرولیتی به همراه کوارتزهای منفرد ثانویه در آندزیت‌بازالتی در نور عبوری XPL، ت) درشت بلورهای پلاژیوکلاز سریسیتی شده به همراه کلریت، اپیدوت، آمفیبول و کانی‌های کدر در مونزونیت در نور عبوری XPL. (کوارتز: Qz، پلاژیوکلاز، Chl: کلریت، Opq: کانی‌های کدر، Amp: آمفیبول و Ep: اپیدوت).

طیف‌سنجی پراش پرتو X

نتایج پراش پرتو X سنگ کل در نمونه‌های کائولن رود معجن حضور کانی‌های کوارتز، هالویزیت، ایلیت، مسکوویت را آشکار کرد. در طیف‌های نمونه‌های R-07 و R-20، کانی ایلیت با سه قله پراشی از صفحه‌های (۰۰۱)، (۰۰۲) و (۰۰۳) به ترتیب با فاصله بین اتمی (d) ۹٫۹۷ تا ۱۰٫۰۴، ۴٫۹۸ و ۳٫۳۲Å مشخص شده است. البته تعدادی قله ضعیف نیز با شدت کم در گستره زاویه‌ای 2Θ بین ۲۰ تا ۳۰ درجه دیده می‌شود. تیمار اتیلن گلیکول سبب کاهش شدت قله‌های ایلیت شده، همچنین ارتفاع قله‌های جزئی در موقعیت 2Θ بیش از ۲۰ درجه را افزایش داده است. تیمار گرمایی ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد سبب افزایش شدت قله‌های ایلیت نسبت به حالت خشک شده در هوا و تیمار شده با اتیلن گلیکول شده است (شکل ۴ الف)، که دلیل آن به احتمال بسیار از دست دادن آب ساختاری و تبدیل ایلیت به میکاست.

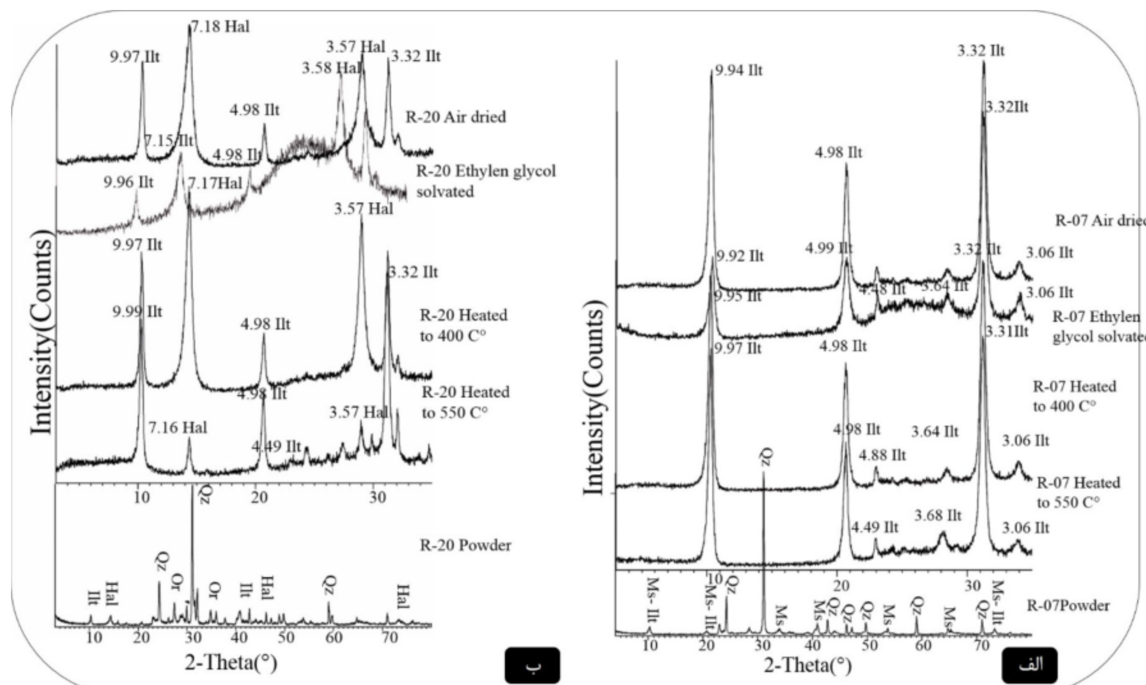
در نمونه R-20، کانی هالویزیت با دو قله پراشی از صفحه‌های (۰۰۱) و (۰۰۲) به ترتیب با d برابر با ۷٫۱۸ و ۳٫۵۷ آنگستروم نمایان است. تیمار اتیلن گلیکول سبب شناسایی شکل آبزدایی شده هالویزیت می‌شود که بر اثر این تیمار، شدت قله‌های (۰۰۱) و (۰۰۲) افزایش می‌یابد. این پیامدها به طبقه‌بندی درونی لایه‌های آبدار باقیمانده در ساختار آبزدایی شده هالویزیت مربوط است. تیمار گرمایی ۴۰۰ درجه سانتیگراد بر کانی هالویزیت، سبب افزایش قابل ملاحظه شدت قله‌های (۰۰۱) و (۰۰۲) این کانی در مقایسه با نمونه‌های خشک شده در هوا و نمونه تیمار شده با اتیلن گلیکول و همچنین سبب کوچک شدن پهنای قله یا پهنا در نیم شدت بیشینه (FWHM) می‌شود. الگوهای پراش پرتو ایکس کانی هالویزیت در نمونه مورد بررسی پس از گرمادهی تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش قابل ملاحظه‌ای در ارتفاع قله‌ها در مقایسه با نمونه‌های خشک شده در هوا و نمونه‌های تیمار شده با اتیلن گلیکول نشان می‌دهد. از طرفی، پهنای قله (۰۰۱) در طیف نمونه تیمار گرمایی شده نسبت به سایر حالت‌ها کاهش نشان می‌دهد. دمای بیش از ۵۰۰ درجه سانتیگراد سبب از بین رفتن قله‌های مربوط به هالویزیت می‌شود. شدت قله‌های کانی هالویزیت در نمونه مورد بررسی به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد (شکل ۴ب).

بررسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی

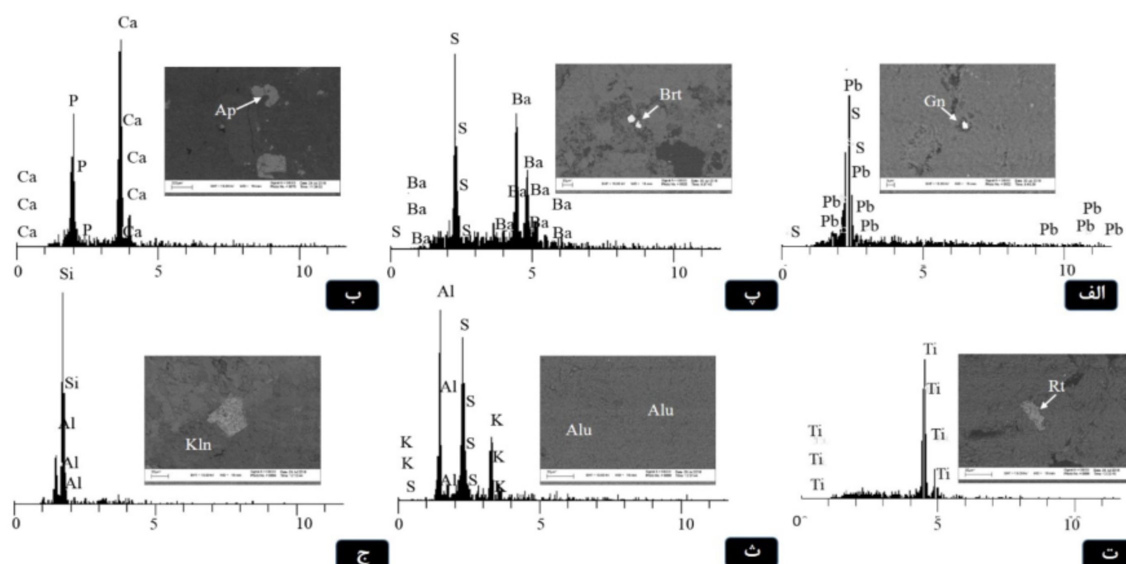
طیف‌سنج پراش پرتو X همراه انواع میکروسکوپ‌های الکترونی برای تجزیه و تحلیل ساختاری و تعیین ترکیب شیمیایی یک نمونه در مقیاس‌های بسیار کوچک می‌تواند موثر باشد. بررسی

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.1.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.719]

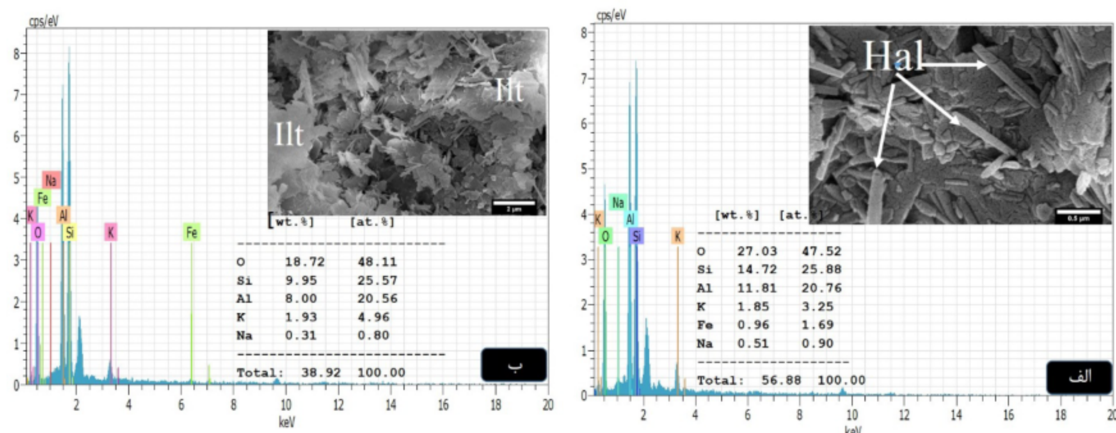
نمونه‌ها به این روش حضور فازهای کانیایی باریت، روتیل، هماتیت، گالن، کلسیت، آلونیت، آپاتیت، تیتانومگنتیت، تیتان اوژیت، بیوتیت، ایلیت، کائولینیت و کوارتز را نشان می‌دهد (شکل ۵). تجزیه نقطه‌ای (EDS) نمونه‌های مورد بررسی نشان داد که عناصر اصلی در ایلیت شامل آلومینیوم، سیلیسیوم، پتاسیم و آهن و در آلونیت، گوگرد، پتاسیم و آلومینیوم و در کائولینیت شامل سیلیسیوم و آلومینیوم هستند (شکل ۵ ث). تصاویر FE-SEM نیز وجود کانی‌های رسی ایلیت و هالویزیت را آشکار کرد. ایلیت به صورت ورقه‌ای و به دو شکل گل‌برگی و نامنظم و کانی هالویزیت به صورت لوله‌ای و تخته‌ای شکل در نمونه‌ها دیده می‌شوند (شکل ۶). هالویزیت‌های لوله‌ای قطر ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر و طولی بین ۵۰ نانومتر تا ۱ میکرون دارند.



شکل ۴ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های کائولن با تیمارهای مختلف. الف) نمونه R-07، ب) نمونه R-20. (Ms: مسکوویت، Ilt: ایلیت، Qz: کوارتز، Hal: هالویزیت و Or: اورتوکلاز).



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌های EDS کانی‌های الف) گالن (Gn)، ب) باریت (Brt)، پ) آپاتیت (Ap)، ت) روتیل (Rt)، ث) آلونیت (Alu) و ج) کائولینیت (Kln).



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FE-SEM) به همراه طیف‌های تجزیه نقطه‌ای EDS. الف) بلورهای لوله‌ای شکل هالویزیت در زمینه‌ای از بلورهای تخته‌ای هالویزیت. با بزرگنمایی ۱۲۰۰۰۰ برابر و ب) بلورهای ورقه‌ای کوچک ایلیت با بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ برابر (Ilt: ایلیت و Hal: هالویزیت).

تجزیه‌های گرمایی

در این پژوهش، دو روش گرما وزن‌سنجی (TGA) و گرماسنجی تفاضلی (DTA) برای تکمیل بررسی‌های کانی-شناسی انجام شد. در آزمایش DTA برای هالویزیت، در دمای ۴۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با انجام یک واکنش آب‌زدایی یک قله گرماگیر و در دمای ۵۳۰ تا ۵۹۰ درجه سانتی‌گراد نیز قله گرماگیر دیگری به دلیل آن از دست دادن گروه‌های هیدروکسیل و تبدیل آن به متاهالویزیت رخ می‌دهد. این کانی در دمای ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با قله گرمازای کوچکی که پیامد تبدیل هالویزیت بی‌شکل به صورت بلورین است، مشخص می‌شود [۵]. در نمودار DTA نمونه R-20، دو قله گرماگیر در دماهای حدود ۱۳۴ و ۵۳۸ درجه سانتی‌گراد (شکل ۷ الف) و یک قله گرمازای کوچک در دمای ۹۹۵ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود که با قله‌های مربوط به کانی هالویزیت همخوانی دارد. این یافته‌ها با نتایج XRD و تصاویر FE-SEM که فاز اصلی کانیایی در نمونه یاد شده را هالویزیت نشان می-دهد، همخوانی کامل دارند. در نمودار TGA نمونه R-20، متناظر با دو قله گرماگیر اول و دوم نمودار DTA، دو مرحله کاهش وزن به ترتیب معادل ۲/۵۴ و ۹ درصد وزنی و متناظر با قله گرمازا یک مرحله کاهش وزن معادل ۱/۷ درصد وزنی و دیده می‌شود. نمودار DTA نمونه R-07 نیز دو قله گرماگیر در دماهای ۱۱۳ و ۷۰۲ درجه سانتی‌گراد و قله گرمازایی در ۱۰۷۸ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد (شکل ۷ب). نمودار TGA این نمونه نیز با کاهش وزنی معادل ۵/۷۰ درصد وزنی همراه است. با توجه به نتایج XRD نمونه یاد شده و وجود فاز ایلیت و سریسیت به عنوان فاز اصلی سازنده، همچنین همخوانی قله‌های دیده شده با قله ایلیت، وجود فاز ایلیت در این نمونه قطعی است. با توجه به ضعف روش پراش پرتو ایکس در تشخیص هالویزیت از کائولینیت در مواردی که این دو کانی به صورت مخلوط با هم دیده می‌شوند، نتایج تجزیه گرمایی که به نوعی حضور هالویزیت در ترکیب کانی‌شناسی ذخیره مورد بررسی را تائید می‌کند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

بررسی‌های زمین‌شیمیایی

محاسبات تعادل جرم

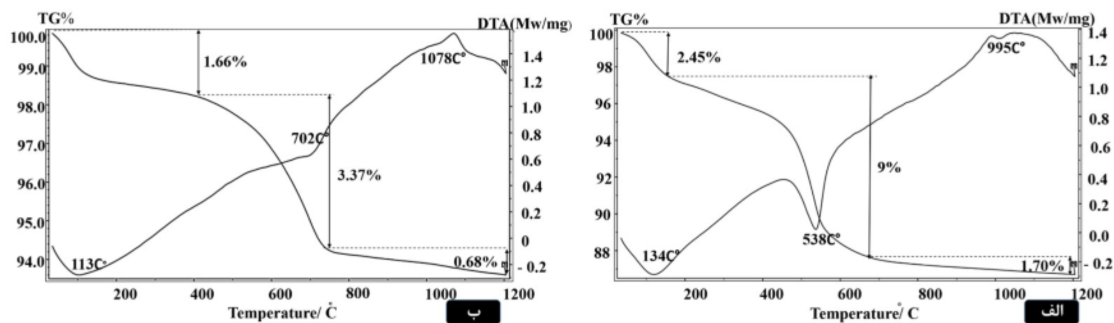
بررسی‌های زمین‌شیمیایی تعادل جرم عناصر از مؤثرترین روش‌ها برای برآورد تحرک عناصر طی فرآیندهای دگرسانی است. برای محاسبات، شیوه‌های متعددی چون روش‌های عامل حجم [۶]، ایزوکون گرنت خط هم غلظت [۷] و عنصرکم‌تحرک [۸-۱۱] تعادل جرم عناصر طی گسترش فرآیندهای دگرسانی ارایه شده است. در این پژوهش، برای پی بردن به مقادیر کاهش و یا افزایش جرم عناصر طی کائولینیتی‌شدن سنگ‌های آندزیت‌بازالتی، از روش زمین‌شیمی عنصر کم‌تحرک [۱۱] استفاده شد. به این منظور، از بین عناصر کم تحرکی چون Al، Hf، Zr، Nb، Y و Ti، عنصر Al به دلیل گستره تغییرات کمتر نسبت به سایر عناصر (جدول ۱) و ضریب همبستگی مثبت قوی‌تر با سایر عناصر کم‌تحرک یاد شده انتخاب شده و تعادل جرم از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\%\Delta = [(X/I)_{Kaolin}] / [(X/I)_{Basaltic\ andesite}] - 1 \times (100)$$

در این رابطه، X و I به ترتیب مقدار عنصر مورد نظر برای محاسبه تغییر جرم و مقدار عنصر شاخص کم تحرک هستند. مقادیر مثبت و منفی به دست آمده به ترتیب افزایش و کاهش

جرم عناصر طی کائولینیتی شدن سنگ‌های آندزیت بازالتی را نشان می‌دهند.

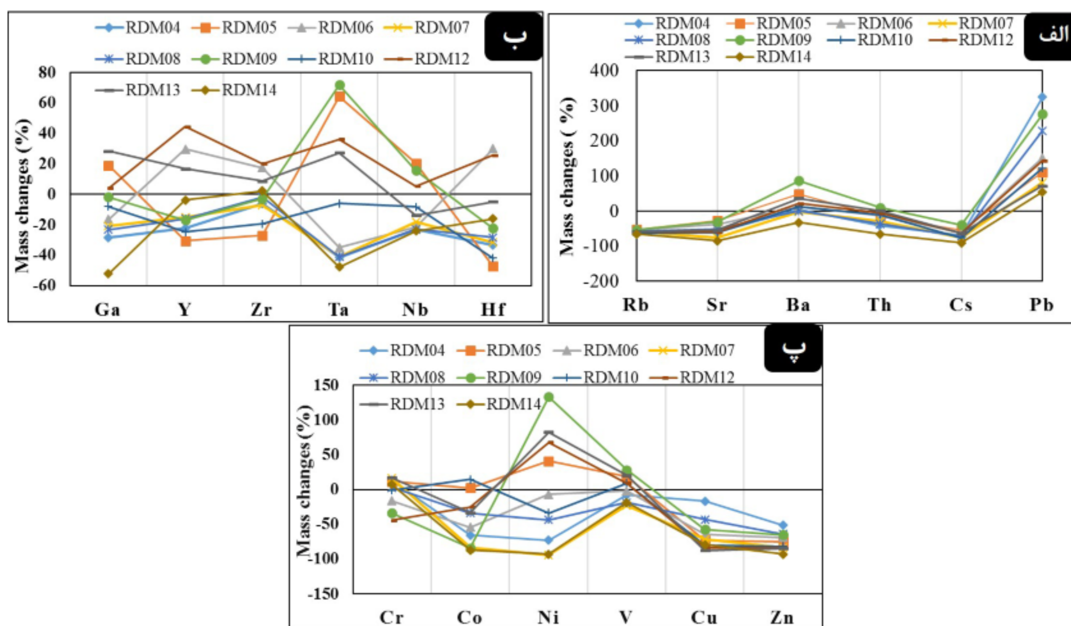
محاسبات انجام شده نشان دادند که طی فرآیند کائولینیتی‌شدن سنگ‌های آندزیت‌بازالتی در رود معجن، عناصر جزئی چون Cs، Rb، Cu، Zn و Sr با کاهش جرم و عنصر Pb با افزایش جرم همراه شده‌اند. عناصری مانند Y، Hf، Ba، Zr، V، Th، Ta، Nb، Ga، Cr، Co و Ni نیز دستخوش هر دو فرآیند شستشو و تثبیت گشته‌اند (جدول ۲ و شکل ۸). از بین لانتانیدها، تنها Ce در همه نمونه‌های کائولینیتی کاهش جرم و سایر لانتانیدها هر دو رفتار افزایشی و کاهشی را طی تشکیل ذخیره کائولن رود معجن به نمایش می‌گذارند (جدول ۲، شکل ۹).



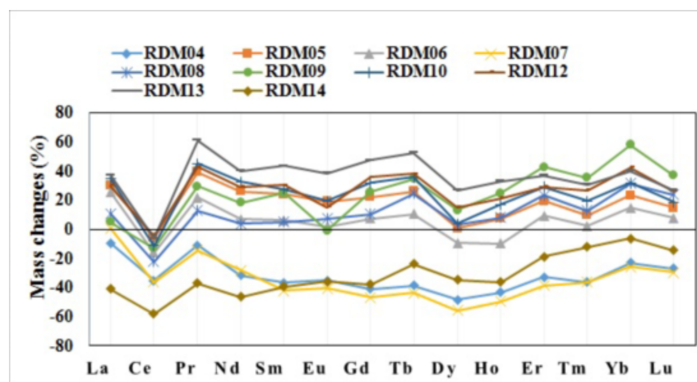
شکل ۷ نمودارهای DTA-TGA مربوط به نمونه‌های کائولن مورد بررسی. الف) نمونه R-20 و ب) نمونه R-07.

جدول ۲ نتایج محاسبات تعادل جرم عناصر جزئی طی کائولینیتی‌شدن سنگ‌های آندزیت‌بازالتی ذخیره رود معجن با در نظر گرفتن Al به عنوان عنصر شاخص کم‌تحرک.

	RDM04	RD0M5	RMD06	RDM07	RDM08	RDM09	RDM10	RDM12	RDM13	RDM14
Pb	۳۲۴٫۰۵	۱۱۰٫۱۲	۱۵۰٫۳۰	۸۱٫۵۱	۲۲۸٫۴۶	۲۷۵٫۶۱	۱۲۲	۱۴۳٫۲۶	۷۱٫۴۹	۵۳٫۶۱
V	-۸٫۱۲	۱۹٫۰۴	-۱٫۹۶	-۲۲٫۷۳	-۱۸٫۵۷	۲۸٫۳۶	۹٫۱۶	۹٫۰۳	۲۰٫۵۵	-۱۸٫۹۹
Co	-۶۵٫۷۲	۲٫۳۵	-۵۴٫۱۹	-۸۳٫۰۹	-۳۳٫۸۹	-۸۴٫۱۰	۱۴٫۶۶	-۲۴٫۹۶	-۳۳٫۶۵	-۸۷٫۲۵
Cr	۱۲٫۷۵	۱۱٫۴۷	-۱۶٫۳۷	۱۶٫۵۷	۲٫۵۳	-۳۳٫۹۳	-۱٫۰۱	-۴۴٫۱۰	۱۷٫۰۲	۷٫۳۳
Ni	-۷۲٫۹۳	۴۰٫۶۸	-۷٫۰۳	-۹۴٫۰۱	-۴۳٫۴۷	۱۳۳٫۳۶	-۳۴٫۱۱	۶۷٫۹۶	۸۲٫۵۷	-۹۳٫۰۲
Zn	-۵۱٫۶۲	-۷۴٫۹۶	-۶۹٫۰۹	-۸۳٫۳۹	-۶۴٫۳۲	-۶۵٫۲۲	-۸۱٫۶۳	-۸۴٫۳۸	-۸۴٫۵۸	-۹۳٫۰۴
Cu	-۱۶٫۹۸	-۷۲٫۸۲	-۶۴٫۷۴	-۷۲٫۰۰	-۴۳٫۱۳	-۵۷٫۵۸	-۸۰٫۳۲	-۸۳٫۷۲	-۸۷٫۴۵	-۷۹٫۲۹
Rb	-۵۹٫۳۶	-۵۲٫۳۰	-۵۳٫۱۰	-۵۷٫۸۷	-۵۸٫۴۸	-۵۴٫۳۹	-۶۳٫۰۸	-۵۹٫۹۶	-۵۹٫۳۹	-۶۶٫۱۸
Cs	-۶۹٫۳۳	-۵۴٫۲۳	-۶۲٫۲۹	-۷۵٫۷۲	-۷۲٫۵۱	-۳۹٫۵۳	-۷۶٫۷۸	-۶۳٫۳۶	-۶۴٫۴۲	-۹۱٫۴۰
Ba	۳٫۳۷	۴۸٫۱۴	۱۲٫۴۰	-۳٫۳۳	-۰٫۳۳	۸۵٫۵۷	۱۱٫۸۳	۲۱٫۰۵	۳۹٫۹۰	-۳۳٫۵۷
Sr	-۶۰٫۵۳	-۲۷٫۵۳	-۳۹٫۰۶	-۷۷٫۰۷	-۵۱٫۱۱	-۳۱٫۶۹	-۶۱٫۸۸	-۶۰٫۰۳	-۵۴٫۳۷	-۸۵٫۹۲
Ga	-۲۸٫۵۵	۱۸٫۹۲	-۱۶٫۵۶	-۲۰٫۹۴	-۲۳٫۳۵	-۱٫۸۸	-۷٫۹۴	۳٫۹۶	۲۸٫۳۷	-۵۲٫۳۱
Th	۴۲٫۰۵	-۱۵٫۶۰	-۱۴٫۱۹	-۳۰٫۷۲	-۳۷٫۲۵	۹٫۷۴	-۱۰٫۷۴	-۶٫۲۶	۰٫۴۱	-۶۶٫۱۵
Y	-۲۲٫۳۱	-۳۰٫۶۴	۲۹٫۶۹	-۱۵٫۲۹	-۱۶٫۰۴	-۱۶٫۹۰	-۲۴٫۸۴	۴۴٫۴۶	۱۶٫۸۰	-۳٫۸۷
Zr	-۵٫۹۷	-۲۷٫۰۹	-۱۷٫۳۶	-۶٫۹۶	-۱٫۸۸	-۲٫۱۲	-۱۹٫۴۳	۲۰٫۰۰	۸٫۸۱	۲٫۲۲
Ta	-۴۱٫۲۸	۶۴٫۳۵	-۳۵٫۰۱	-۴۱٫۱۱	-۱۸٫۴۱	۷۱٫۹۹	-۶٫۱۳	۳۶٫۱۶	۲۷٫۳۱	-۴۷٫۸۸
Nb	-۲۳٫۰۷	۲۰٫۲۶	-۲۱٫۴۱	-۱۸٫۴۰	-۲۲٫۹۴	۱۵٫۵۵	-۸٫۳۱	۵٫۴۴	-۱۳٫۷۵	-۲۴٫۲۲
Hf	-۳۳٫۲۱	-۴۷٫۳۵	۲۹٫۸۴	-۳۱٫۴۱	-۲۸٫۳۱	-۲۲٫۳۶	-۴۲٫۱۱	۲۵٫۷۷	-۴٫۹۸	-۱۶٫۱۲
La	-۹٫۲۸	۳۰٫۵۹	۲۵٫۷۹	۰٫۷۹	۱۰٫۸۵	۵٫۰۰	۳۵٫۰۲	۳۰٫۲۰	۳۷٫۵۴	-۴۰٫۹۰
Ce	-۳۵٫۲۰	-۶٫۰۱	-۱۵٫۸۶	-۳۶٫۱۴	-۲۲٫۳۷	-۱۳٫۰۳	-۱۱٫۲۷	-۴٫۴۶	-۶٫۰۷	-۵۸٫۱۴
Pr	-۱۰٫۸۸	۳۲٫۵۹	۲۱٫۶۷	-۱۴٫۵۹	۱۲٫۷۱	۲۹٫۵۵	۴۵٫۴۰	۴۲٫۷۳	۶۱٫۳۴	۳۷٫۱۸
Nd	-۳۱٫۴۷	۲۶٫۲۵	۷٫۰۹	-۲۸٫۲۳	۳٫۸۳	۱۸٫۱۴	۳۲٫۶۹	۲۹٫۱۶	۴۰٫۰۱	-۴۶٫۳۳
Sm	-۳۶٫۶۳	۲۴٫۳۲	۶٫۰۹	-۴۲٫۲۰	۴٫۹۲	۲۵٫۱۵	۲۷٫۵۰	۳۰٫۲۹	۴۳٫۵۷	-۳۹٫۳۶
Eu	-۳۵٫۱۹	۱۹٫۱۸	۱٫۸۲	-۴۰٫۴۱	۷٫۳۰	-۰٫۶۸	-۱۹٫۵۴	۱۵٫۱۳	۳۸٫۷۹	-۳۶٫۰۹
Gd	-۴۱٫۰۳	۲۲٫۱۲	۷٫۵۷	-۴۶٫۷۷	۱۰٫۶۱	۲۵٫۸۷	۳۱٫۸۳	۳۵٫۸۲	۴۷٫۷۴	-۳۷٫۷۴
Tb	-۳۸٫۶۶	۲۶٫۰۷	۱۰٫۶۲	-۴۳٫۶۰	۲۴٫۵۹	۳۴٫۷۵	۳۵٫۷۷	۳۸٫۰۸	۵۲٫۷۰	-۲۳٫۹۶
Dy	-۴۸٫۵۵	۰٫۶۵	-۹٫۲۲	-۵۵٫۶۶	۳٫۰۸	۱۳٫۲۱	۳٫۸۴	۵۵٫۳۳	۲۷٫۱۰	-۳۴٫۵۸
Ho	-۴۳٫۵۰	۷٫۵۶	-۹٫۸۳	-۴۹٫۶۳	۸٫۱۵	۲۵٫۰۳	۱۷٫۳۳	۲۱٫۳۵	۳۳٫۰۸	-۳۶٫۳۳
Er	-۳۲٫۸۷	۱۹٫۵۰	۹٫۴۳	-۳۸٫۴۴	۲۳٫۴۳	۴۲٫۷۹	۲۹٫۲۴	۲۹٫۲۱	۳۷٫۲۳	-۱۸٫۷۸
Tm	-۳۶٫۳۹	۹٫۷۸	۲٫۳۹	-۳۶٫۲۰	۱۲٫۹۵	۳۵٫۵۱	۱۹٫۴۶	۲۷٫۰۴	۳۰٫۹۵	-۱۲٫۰۲
Yb	-۲۲٫۹۷	۲۳٫۳۸	۱۴٫۸۸	-۲۵٫۷۳	۳۱٫۴۲	۵۸٫۱۸	۳۱٫۹۹	۴۲٫۶۵	۴۰٫۳۱	-۶٫۲۴
Lu	-۲۷٫۰۳	۱۴٫۷۵	۷٫۶۶	-۲۹٫۶۳	۲۳٫۶۹	۳۷٫۰۰	۱۸٫۷۱	۲۶٫۰۴	۲۷٫۱۰	-۱۴٫۶۰



شکل ۸ الگوی تغییرات جرم عناصر جزئی در ذخیره کائولن رود معجن.



شکل ۹ الگوی تغییرات جرم لانتانیدها در ذخیره کائولن رود معجن.

عوامل کنترل کننده توزیع و تحرک عناصر جزئی (به جز لانتانیدها)

ترکیب نتایج برآمده از بررسی‌های کانی‌شناسی، محاسبات تعادل جرم (شکل‌های ۸ و ۹) و مقادیر ضرایب همبستگی بین عناصر (به روش پیرسون) اطلاعات جامعی از فرآیندهای درگیر در توزیع عناصر جزئی طی گسترش ذخیره کائولن رود معجن را به دست می‌دهد. تهی‌شدگی عناصر جزئی چون Rb، Cs و Sr طی کائولینیتی شدن دلیلی بر تخریب فلدسپارهای سنگ اولیه آندزیت‌بازالتی [۱۲، ۱۳] و تهی‌شدگی Cu و Zn بیانگر دگرسانی کانی‌های فرومنیزین سنگ اولیه و آزاد شدن عناصر یاد شده به درون محلول‌های مسؤول دگرسانی است. غنی‌شدگی Pb به احتمال بسیار در ارتباط با کانی‌سازی گالن توسط سیال‌های دما بالا رخ داده است. افزون بر این، ضریب همبستگی مثبت قوی بین Mn-Pb (r=۰/۹۲) نشان می‌دهد که توزیع این عنصرجزئی می‌تواند به اکسیدهای منگنز وابسته باشد. اکسیدهای منگنز می‌توانند Pb را در سطوح بین لایه‌ای خود تثبیت کنند [۱۴]. تهی‌شدگی Ba در برخی از نمونه‌های کائولینیتی شده به دلیل دگرسانی فلدسپارهای سنگ اولیه رخ داده است. غنی‌شدگی Ba در تعدادی دیگری از نمونه‌ها دلیلی بر جذب ترجیحی این عنصر توسط کانی‌های رسی چون کائولینیت (به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی بالا) و ایلیت است [۱۵]. شاهد این دعا می‌تواند وجود همبستگی‌های مثبت قوی K-Ba (r=۰/۸۵) و Al-Ba (r=۰/۷۱) باشد. عناصری چون Ta، Th، Nb، Hf، Y، Zr و Ga که اغلب طی فرآیندهای دگرسانی کم‌تحرک هستند [۱۶، ۱۷]، در تشکیل ذخیره کائولن رود معجن روندهای متغیر افزایشی و یا کاهشی را نشان می‌دهند. این رفتارهای غیرعادی می‌تواند به تغییرات فیزیکوشیمیایی

محیط تشکیل ذخیره وابسته باشد. به نظر می‌رسد که عواملی چون تغییر مقدار pH محلول‌های مسؤول کائولینیتی‌شدن، تغییر نسبت سیال به سنگ، اختلاف میزان شدت و درجه دگرسانی، و فراوانی یون‌های کمپلکس‌ساز نقش مهمی در تحرک، توزیع و غنی‌شدگی این عناصر جزئی طی گسترش و تکامل ذخیره رود معجن داشته‌اند [۱۸]. همچنین، بررسی‌های زمین‌شیمیایی بر سامانه‌های مختلف دگرسانی نشان داده است که دمای بالا و پایین سیال‌های گرمابی به ترتیب شرایط لازم برای شستشو و تثبیت عناصری چون Zr و Y را فراهم می‌کند [۱۹]. با توجه به رفتار دوگانه کاهشی و افزایشی این دو عنصر می‌توان گفت که تغییرات دمایی (کاهش دمای سیال مسؤول دگرسانی با گذر زمان و یا آمیختگی سیال درونزاد با سیال برونزاد) از عوامل اساسی در گسترش و تکامل ذخیره کائولن رود معجن بوده است.

وجود دو روند کاهشی و افزایشی برای تغییرات جرم عناصر Ni، Co، Cr و V می‌تواند در ارتباط با تغییرات pH محلول‌های مسؤول کائولینیتی‌شدن باشد، زیرا در pHهای پایین این عناصر جزئی واسطه دچار شستشو شده و در pHهای بالا با غنی‌شدگی همراه می‌شوند [۲۰]. با بررسی تغییرات جرم گروه‌های مختلف عناصر جزئی و رفتار آنها طی تشکیل ذخیره رود معجن می‌توان گفت که تغییرات pH (بویژه pH پایین) و کنترل کانیایی به ترتیب نقش اصلی در شستشو و تثبیت عناصر جزئی در ذخیره مورد بررسی را داشته‌اند.

الگوی توزیع و جدایش عوامل کنترل کننده توزیع و تحرک لانتانیدها

مقادیر لانتانیدها در نمونه‌های کائولن و سنگ‌های اولیه آندزیت‌بازالتی در جدول ۱ ارائه شده است. بر اساس نتایج تجزیه‌های شیمیایی، مقدار کل عناصر خاکی نادر (ΣREE) در سنگ‌های آندزیت‌بازالتی و نمونه‌های کائولن به ترتیب در گستره‌های ۱۲۱٫۲۶ تا ۱۳۶٫۰۶ و ۶۵٫۷۸ تا ۱۵۹٫۳۸ گرم در تن در نوسان است. در نمونه‌های کائولن، مقدار عناصر خاکی نادر سبک (LREE: La-Eu) در گستره ۱۹۵٫۱۹۳ تا ۴۹۱٫۴۰۶ و مقدار عناصر خاکی نادر سنگین (HREE: Gd-Lu) در گستره ۷۶٫۱۱۷ تا ۱۶۴٫۵۷ گرم در تن متغیر است (جدول ۱). الگوی توزیع REEهای بهنجار شده به کندریت [۲۱] نشانگر جدایش و غنی‌شدگی LREEها نسبت HREEها و نبود بی‌هنجاری‌های منفی Eu و Ce در نمونه‌های ذخیره کائولن رود معجن است (شکل ۱۰). توزیع لانتانیدها در سنگ‌های آندزیت‌بازالتی الگوی مشابهی دارد (شکل۱۰). این شباهت به نوعی ارتباط زایشی بین سنگ‌های آندزیت‌بازالتی و نمونه‌های ذخیره کائولن رود معجن را نشان می‌دهد.

محاسبات انجام شده نشان می‌دهند که نسبت‌های $(La/Yb)_N$ و $(La/Lu)_N$ و $(LREE/HREE)_N$ (N بهنجار شدن به کندریت [۲۱] را نشان می‌دهد) در نمونه‌های کائولن به ترتیب دارای گستره تغییرات ۵٫۵۴ تا ۱۱٫۹۴، ۵٫۱۴ تا ۱۰٫۶۴ و ۲٫۱۵ تا ۴٫۰۲ هستند. این نسبت‌ها در سنگ‌های آندزیت‌بازالتی به ترتیب در گستره ۸٫۷۹ تا ۹٫۵۵، ۷٫۴۳ تا ۹٫۵۲ و ۲٫۹۶ تا ۳٫۴۵ تغییر می‌کنند. مقایسه نسبت‌های یاد شده نشان می‌دهد که مقادیر $(La/Yb)_N$ و $(La/Lu)_N$ و $(LREE/HREE)_N$ در نمونه‌های ذخیره کائولن در مقایسه با سنگ اولیه آندزیت‌بازالتی دستخوش هر دو روند کاهشی و افزایشی شده‌اند. بررسی‌ها نشان داده‌اند که درجه جدایش LREEها از HREEها طی دگرسانی، به ویژه فرآیندهای کائولینیتی‌شدن، به شدت به pH محیط تشکیل وابسته است، به طوری که در pH اسیدی، LREEها و در pH قلیایی، HREEها دچار تحرک و شستشو می‌شوند [۲۱]. با توجه به مطالب بیان شده، روند کاهشی نسبت‌های یاد شده در نمونه‌های ذخیره کائولن در مقایسه با سنگ اولیه آندزیت‌بازالتی به دلیل آثار سیال‌های گرمابی با ماهیت pH پایین رخ داده است [۲۲]. به نظر می‌رسد که کاهش دما به همراه افزایش pH سیال با گذر زمان سبب ناپایداری کمپلکس‌های حامل LREEها شده و افزایش نسبت‌های $(La/Yb)_N$، $(La/Lu)_N$ و $(LREE/HREE)_N$ در بیشتر نمونه‌های کائولن شده است [۲۳].

وجود هر دو روند کاهشی و افزایشی برای لانتانیدها به جز Ce (شکل ۱۰) نشان می‌دهد که رفتار REEها طی گسترش ذخیره کائولن مانند اغلب عناصر جزئی به تغییرات pH محلول‌های مسؤول کائولینیتی‌شدن وابسته است [۲۴]. شستشوی Ce طی تشکیل ذخیره کائولن با ماهیت اکسایشی- اسیدی محلول‌های دگرسانی در ارتباط است [۱۸].

ضرایب همبستگی بین عناصر (جدول ۳) نقش کنترلی کانی‌ها و عوامل زمین‌شیمیایی اثرگذار بر توزیع لانتانیدها در ذخیره مورد بررسی را آشکار می‌سازد. همبستگی‌های مثبت و متوسط بین REE-Si (۰٫۶۳- r=۰٫۵۱) و مثبت قوی بین REE-Al (۰٫۸۳- r=۰٫۷۶) نشان می‌دهند که کانی‌های رسی عامل مهم تمرکز دهنده لانتانیدها در ذخیره بوده‌اند. افزون بر این، باتوجه به همبستگی‌های مثبت قوی REE-P (۰٫۹۵- r=۰٫۷۵) و REE-Ti (۰٫۹۷- r=۰٫۸۶)، توزیع لانتانیدها در این

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.1.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.719]

ذخیره توسط فسفات‌های ثانویه و روتیل کنترل شده است. همچنین، وجود همبستگی مثبت قوی REE-Mn (۰٫۹۶- r=۰٫۸۳) و REE-K (۰٫۹۰- r=۰٫۸۵) نشان می‌دهند که اکسیدهای منگنز به واسطه فرآیند روبش و کانی‌های مسکوویت و ایلیت نقش کنترلی مهمی در توزیع لانتانیدها در ذخیره کائولن داشته‌اند. براساس این ضرایب نتیجه می‌شود که عواملی چون جذب سطحی و روبش توزیع لانتانیدها در این ذخیره را کنترل نموده‌اند.

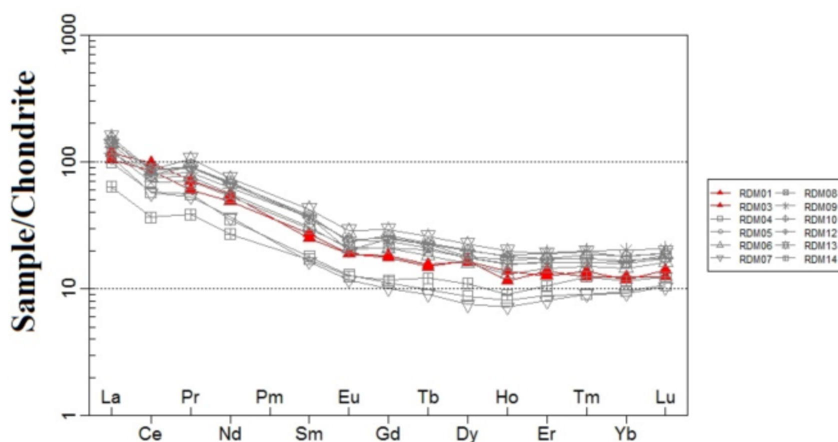
رخداد بی هنجاری‌های Eu و Ce

در این پژوهش، برای محاسبه مقادیر بی‌هنجاری‌های Eu و Ce به ترتیب از روابط زیر استفاده شد [۲۱]:

$$Eu/Eu^{*} = Eu_{N}/[(Sm_{N} \times Gd_{N})]^{0.5} \quad (۲)$$

$$Ce/Ce^{*} = 2Ce_{N}/(La_{N}+Pr_{N}) \quad (۳)$$

در این روابط، N بهنجار شدن عناصر Eu، Sm، Gd، Ce، La و Pr نسبت به کندریت [۲۱] را نشان می‌دهد. بر این اساس، مقادیر بی‌هنجاری‌های Eu و Ce در سنگ اولیه آندزیت‌بازالتی به ترتیب در گستره‌های ۰٫۸۹ تا ۰٫۹۰ و ۱٫۰۲ تا ۱٫۰۳ متغیر است. این بی‌هنجاری‌ها در نمونه‌های کائولن دارای گستره تغییرات ۰٫۶۷ تا ۰٫۹۰ و ۰٫۶۶ تا ۰٫۷۹ هستند. مقایسه این گستره‌های تغییرات بین نمونه‌های کائولن و سنگ اولیه آندزیت‌بازالتی نشان می‌دهد که گسترش فرآیند کائولینیتی-شدن سنگ‌های آذرین یاد شده در منطقه رودمعجن با روند کاهشی بی‌هنجاری‌های Eu و Ce همراه بوده است. کاهش بی‌هنجاری‌های Eu و Ce در نمونه‌های کائولن در مقایسه با سنگ‌های اولیه به ترتیب دلیلی بر شستشوی بخشی Eu به واسطه دگرسانی کانی‌های پلاژیوکلاز سنگ اولیه آندزیت‌بازالتی در دماهای به نسبت بالا و کاهش فوگاسیته اکسیژن طی پیشرفت فرآیندهای کائولینیتی‌شدن هستند [۲۵، ۲۶].



شکل ۱۰ الگوی توزیع REEهای بهنجار شده به کندریت [۲۱] در نمونه‌های کائولن و سنگ‌های آندزیت‌بازالتی منطقه رود معجن.

جدول ۳ ضرایب همبستگی پیرسون بین لانتانیدها با برخی از عناصر اصلی و جزئی در نمونه‌های کائولن ذخیره رود معجن.

	Si	Al	K	Ti	Mn	P
La	۰٫۵۹	۰٫۸۰	۰٫۸۷	۰٫۹۵	۰٫۹۶	۰٫۹۷
Ce	۰٫۵۲	۰٫۷۶	۰٫۸۵	۰٫۹۶	۰٫۹۶	۰٫۹۸
Pr	۰٫۵۲	۰٫۷۶	۰٫۸۵	۰٫۹۶	۰٫۹۶	۰٫۹۸
Nd	۰٫۵۱	۰٫۷۶	۰٫۸۵	۰٫۹۷	۰٫۹۶	۰٫۹۷
Sm	۰٫۵۲	۰٫۷۶	۰٫۸۵	۰٫۹۷	۰٫۹۶	۰٫۹۷
Eu	۰٫۵۵	۰٫۷۸	۰٫۸۷	۰٫۹۶	۰٫۹۴	۰٫۹۴
Gd	۰٫۵۱	۰٫۷۶	۰٫۸۶	۰٫۹۶	۰٫۹۶	۰٫۹۷
Tb	۰٫۵۲	۰٫۷۷	۰٫۸۷	۰٫۹۶	۰٫۹۵	۰٫۹۵
Dy	۰٫۵۸	۰٫۸۱	۰٫۹۰	۰٫۹۶	۰٫۹۴	۰٫۹۲
Ho	۰٫۵۶	۰٫۸۰	۰٫۸۹	۰٫۹۵	۰٫۹۲	۰٫۸۹
Er	۰٫۵۸	۰٫۸۱	۰٫۹۰	۰٫۹۶	۰٫۹۳	۰٫۹۰
Tm	۰٫۶۰	۰٫۸۱	۰٫۸۸	۰٫۹۰	۰٫۸۷	۰٫۸۱
Yb	۰٫۶۳	۰٫۸۳	۰٫۸۹	۰٫۹۲	۰٫۸۹	۰٫۸۲
Lu	۰٫۶۱	۰٫۷۹	۰٫۸۵	۰٫۸۶	۰٫۸۳	۰٫۷۵

برداشت

مهمترین نتایج به دست از بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین-شیمی عناصر جزئی ذخیره کائولن رود معجن عبارتند از:

۱- تشکیل سنگ پوش سیلیسی بر روی ذخیره نشانگر نقش فعالیت های گرمابی در گسترش و تشکیل کائولن رود معجن است.

۲- یافته‌های روش‌های تجزیه‌ای مختلف (XRD، EDS، FE-SEM، DTA و TGA) نشان می‌دهند که فرآیند دگرسانی و تبدیل سنگ‌های آذرین آندزیت‌بازالتی به ذخیره کائولن با تشکیل و گسترش کانی‌های کائولینیت، ایلیت، هالویزیت، کوارتز، آلونیت، مسکوویت، هماتیت، پیریت، روتیل، گالن، باریت، کلسیت، بیوتیت، آپاتیت، تیتانومگنتیت و تیتان اوژیت همراه بوده است.

۳- رفتار عناصر جزئی طی گسترش ذخیره کائولن وابسته به عواملی چون تغییرات دمایی، شیمی محلول‌های دگرسان کننده، اختلاف در شدت دگرسانی، جذب سطحی، کنترل کانیایی و میزان دسترسی به یون‌های کمپلکس‌ساز بوده است.

۶- رس‌ها، کانی‌های ثانویه فسفاتی، روتیل، اکسیدهای منگنز، مسکوویت و ایلیت میزبان‌های اصلی لانتانیدها در ذخیره هستند.

۷- دگرسانی کانی‌های پلاژیوکلاز سنگ اولیه آندزیت‌بازالتی توسط سیال‌های گرمابی عامل اصلی کاهش بی‌هنجاری Eu طی کائولینیتی‌شدن بوده است.

۸- کاهش فوگاسیته اکسیژن طی پیشرفت فرآیندهای کائولینیتی‌شدن نقش بسیار مهمی در کاهش بی‌هنجاری Ce در رود معجن داشته است.

قدردانی

این پژوهش از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه ارومیه برخوردار بوده است، که نگارندگان نهایت سپاس و قدردانی خود از همه مسؤولین را اعلام می-دارند. نگارندگان، همچنین از نظرات و پیشنهادات سازنده داوران محترم مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران سپاسگزاری می‌نمایند.

مراجع

[1] Karimpour M., Saadat S., Malekzadeh Shsfaroudi, A., "*Identification and introduction of Fe oxides Cu-Au and magnetite mineralization related to Khaf-Kashmar-Bardaskan volcanic-plutonic belt"*, 21th Earth Science Conference, Tehran, Iran (2002).

[2] Behroozi A., Alavi Naeeni M., *"Geologic map of Fayzabad*, *scale1:100000"*, Geological Survey of Iran (1987).

[3] Rezaie H., Tale Fazel E., Niroomand S., "*Mineralization and ore genesis of the Baharieh Cu deposit (NE Kashmar) based on mineralogy, geochemistry and fluid inclusion evidences*", Scientific Quarterly Journal, Geosciences 28 (2019) 43-58.

[4] Shafaii Moghadam H., Li X. H., Ling X. X., Santos J. F., Sternd R. J., Li Q. L., Ghorbani G., *"Eocene Kashmar granitoids (NE Iran): Petrogenetic constraints from U–Pb zircon geochronology and isotope* geochemistry", Lithos 216-217 (2015) 118-135.

[5] Brown M., Gallagher P., *"Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 2. Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials"*, Elsevier Science (2003) 1-492.

[6] Gresens R. L., "*Composition-volume relationships of metasomatism*", Chemical Geology 2 (1967) 47-55.

[7] Grant J. A., *" Isocon analysis: A brief review of the method and applications"*, Physics and Chemistry of the Earth 30 (2005) 997-1004.

[8] Nesbitt H. W., *"Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite*", Nature 279 (1979) 206-210.

[9] MacLean W. H., Kranidiotis P., *"Immobile elements as monitors of mass transport in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfde deposit, Matagami*", Economic Geology 82 (1987) 951-962.

[10] MacLean W. H., "*Mass change calculations in altered rock series*", Mineralium Deposita 25(1990) 44-49.

[11] Nesbitt H. W., Markovics G., "*Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments*", Geochimica et Cosmochimica Acta 61 (1997) 1653-1670.

[12] Plank T., Langmuir C. H., *"The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle"*, Chemical Geology 145 (1988) 325-394.

[13] Abedini A., *"Mineralogy and geochemistry of the Hizeh-Jan kaolin deposit, northwest of Varzaghan, East-Azarbaidjan Province, NW Iran"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2017) 647-660.

occurrence", Journal of Geochemical Exploration 101 (2009) 185-208.

[20] Schwertmann U., Pfab G., *"Structural V and Cr in lateritic iron oxides: genetic implications"*, Geochimica et Cosmochimica Acta 60 (1996) 4279-4283.

[21] Taylor Y, McLennan S. M., "The *continental crust: Its composition and evolution*", 1st ed. Oxford, UK: Blackwell (1985).

[22] Patino L. C., Velbel M. A., Price J. R., Wade, J. A., "*Trace element mobility during spheroidal weathering of basalts and andesites in Hawaii and Guatemala*", Chemical Geology 202 (2003) 343-364.

[23] Siahcheshm K., Abedini A., Shahsavari M, "*Mineralogy and geochemistry of REEs in Anbagh alterd sketch, east of Ahar, NW Iran*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2017) 703-714.

[24] Abedini A., Calagari A. A., "*Geochemical characteristics of the Arabsah kaolin deposit, Takab geothermal field, NW Iran*", Arabian Journal of Geosciences 9 (2016) 1-16.

[25] Burnham A. D., Berry A. J., "*The effect of oxygen fugacity, melt composition, temperature and pressure on the oxidation state of cerium in silicate melts*", Chemical Geology 366 (2014) 52-60.

[26] Mondillo N., Boni M., Balassone G., Spoleto S., Stellato F., Marino A., Santoro L., Spratt J., *"Rare earth elements (REE)-minerals in the Silius fluorite vein system (Sardinia, Italy)"*, Ore Geology Reviews 74 (2106) 211-224.

[14] Ndjigui P., Bilong P., Bitom D., Dia A., *"Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomie ultramafic complex, southeast Cameroon"*, Journal of African Earth Sciences 50 (2008) 305-328.

[15] Chang-Bock I. M., Sang-Mo K., Chang H., Takagi T., "*The geochemical behavior of altered igneous rocks in the Tertiary Gampo Basin, Kyongsang Province, South Korea*", Geochemical Journal 36 (2002) 391-407.

[16] Salvi S., Williams-Jones A. E., "*The role of hydrothermal processes in concentrating high-field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada*", Geochimica et Cosmochimica Acta 60 (1996) 1917-1932.

[17] Abedini A., " *The mineralogical and geochemical control on the distribution and mobilization of trace and rare earth elements during development of argillic alteration zone: A case study from northeast of Kharvana, NW Iran*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25 (2017) 353-366.

[18] Fulignati P., Gioncada A., Sbrana A., *"Rare earth element (REE) behaviour in the alteration facies of the active magmatichydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy)"*, Journal of Volcanology and Geothermal Research 88 (1999) 325-342.

[19] Karakaya N., *"REE and HFS element behaviour in the alteration facies of the Erenler Dagi Volcanics (Konya, Turkey) and kaolinite*

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.1.4]

[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.719]